

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PURIFICATION OF HYDROGEN PEROXIDE SOLUTION

Patent Number: JP10259009
Publication date: 1998-09-29
Inventor(s): MURAKAMI SHINICHI;; KAGA TADAYOSHI;; ICHIKI NAOKI
Applicant(s): SUMITOMO CHEM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP10259009
Application Number: JP19970062908 19970317
Priority Number(s):
IPC Classification: C01B15/013; B01J39/04; B01J41/04; B01J45/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for purifying a hydrogen peroxide solution extremely low in concentration of anion contents and metal components as impurities, therefore capable of providing a high purity hydrogen peroxide solution suitably usable for a semiconductor producing process.

SOLUTION: This method for purifying a hydrogen peroxide solution comprises removing anion components and metal components as impurities from a crude hydrogen peroxide solution containing anion components and metal components as impurities and includes the following first and second processes. A solution passing space velocity of the hydrogen peroxide solution to a resin column in the second process is higher than that of the hydrogen peroxide solution to the resin column in the first process. The first process: passing the hydrogen peroxide solution through an anion exchange resin column and a cation exchange resin column or the anion exchange resin column and a chelate resin column. The second process: passing the hydrogen peroxide solution obtained in the first process through the anion exchange resin column and the cation exchange resin column.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-259009

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月29日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 1 B 15/013		C 0 1 B 15/013	
B 0 1 J 39/04		B 0 1 J 39/04	H
41/04		41/04	H
45/00		45/00	H
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)			
(21) 出願番号	特願平9-62908	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成9年(1997) 3月17日	(72) 発明者	村上 紳一 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	加賀 忠芳 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	一木 直樹 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 過酸化水素水の精製方法

(57) 【要約】

【課題】 不純物であるアニオン成分及び金属成分の濃度が極めて低く、よって半導体の製造プロセスに最適に使用し得る高純度の過酸化水素水を得ることができる過酸化水素水の精製方法に存する。

【解決手段】 不純物としてアニオン成分及び／又は金属成分を含む粗過酸化水素水からアニオン成分及び／又は金属成分を除去する過酸化水素水の精製方法であって、下記第一工程及び第二工程を含み、第二工程における過酸化水素水の樹脂塔への通液空間速度が第一工程における過酸化水素水の樹脂塔への通液空間速度より大きい過酸化水素水の精製方法。

第一工程：粗過酸化水素水を、アニオン交換樹脂塔及びカチオン交換樹脂塔又はアニオン交換樹脂塔及びキレート樹脂塔を通過させる工程

第二工程：第一工程で得た過酸化水素水を、アニオン交換樹脂塔及びカチオン交換樹脂塔を通過させる工程

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不純物としてアニオン成分及び／又は金属成分を含む粗過酸化水素水からアニオン成分及び／又は金属成分を除去する過酸化水素水の精製方法であって、下記第一工程及び第二工程を含み、第二工程における過酸化水素水の樹脂塔への通液空間速度が第一工程における過酸化水素水の樹脂塔への通液空間速度より大きい過酸化水素水の精製方法。

第一工程：粗過酸化水素水を、アニオン交換樹脂塔及びカチオン交換樹脂塔又はアニオン交換樹脂塔及びキレート樹脂塔を通過させる工程

第二工程：第一工程で得た過酸化水素水を、アニオン交換樹脂塔及びカチオン交換樹脂塔を通過させる工程

【請求項2】 第二工程のアニオン交換樹脂が強塩基性アニオン交換樹脂であり、同工程のカチオン交換樹脂が強酸性カチオン交換樹脂である請求項1記載の方法。

【請求項3】 第二工程のカチオン交換樹脂がH型のカチオン交換樹脂である請求項1記載の方法。

【請求項4】 第二工程の塔への通液の空間速度が $8 \sim 100 \text{ h}^{-1}$ である請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、過酸化水素水の精製方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、不純物としてアニオン成分及び／又は金属成分を含む粗過酸化水素水からアニオン成分及び／又は金属成分を除去する過酸化水素水の精製方法であって、不純物であるアニオン成分及び／又は金属成分の濃度が極めて低く、よって半導体の製造プロセスに最適に使用し得る高純度の過酸化水素水を得ることができる過酸化水素水の精製方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体の製造プロセスにおいて、ウェハーの洗浄液の成分として過酸化水素水が用いられる。ここで用いられる過酸化水素水は、高度に清浄で純粋であることが要求される。特に、過酸化水素水に、硫酸塩などのアニオン成分が存在するとウェハーへの金属付着を増大させると言われており、鉄などの金属成分が付着すると、得られる半導体の信頼性を著しく低下させる。一方、半導体の信頼性に対する要求水準は、近年一層高度なものとなりつつあり、そのためには各アニオン成分及び金属成分の濃度を一層低い水準に制御された高純度の過酸化水素水が必要とされている。

【0003】一般に、過酸化水素水の精製方法として、過酸化水素水をイオン交換樹脂と接触させ、不純物を吸着除去する方法が知られている。しかしながら、従来の方法により得られる過酸化水素水は、上記の高度な要求水準に照らすとき、必ずしも満足し得るものとは言い難いものであった。

【0004】イオン交換樹脂は過酸化水素による酸化分

解が起こり、カチオン塔を最後に使用した場合は硫酸塩が、アニオン塔を最後に使用した場合には窒素成分の溶出が不可避であり、高純度とは言い難い過酸化水素水しか得られない。この影響をなくすために通液速度を速くするという手段もあるが、この場合、不純物イオンのリークが非常に早くなり、長時間使用できないという欠点があった。またアニオン樹脂及びカチオン樹脂の混床にして通液を行なうという方法もあるが、この場合、過酸化水素水が分解、発泡するので安全性に問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状において、本発明が解決しようとする課題は、不純物であるアニオン成分及び金属成分の濃度が極めて低く、よって半導体の製造プロセスに最適に使用し得る高純度の過酸化水素水を得ることができる過酸化水素水の精製方法に存するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の問題を解決すべく鋭意研究した結果、アニオン及びカチオン樹脂（あるいはキレート樹脂）塔からなるイオン交換装置を2組用いた上で、それぞれの塔への通液速度を変えることにより、不純物濃度の極めて低い、高純度の過酸化水素水を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、不純物としてアニオン成分及び／又は金属成分を含む粗過酸化水素水からアニオン成分及び／又は金属成分を除去する過酸化水素水の精製方法であって、下記第一工程及び第二工程を含み、第二工程における過酸化水素水の樹脂塔への通液空間速度が第一工程における過酸化水素水の樹脂塔への通液空間速度より大きい過酸化水素水の精製方法に係るものである。

第一工程：粗過酸化水素水を、アニオン交換樹脂塔及びカチオン交換樹脂塔又はアニオン交換樹脂塔及びキレート樹脂塔を通過させる工程

第二工程：第一工程で得た過酸化水素水を、アニオン交換樹脂塔及びカチオン交換樹脂塔を通過させる工程

【0008】

【発明の実施の形態】本発明で精製に付される粗過酸化水素水としては、アントラキノン法などにより工業的に製造された過酸化水素水を用いることができる。また工業用過酸化水素水を吸着樹脂や逆浸透プロセス等を使用して粗精製した比較的純度の高い過酸化水素水を用いてもよい。過酸化水素水の濃度については、特に制限はないが、通常は1～65重量%、好ましくは1～40重量%である。

【0009】本発明で用いられるカチオン交換樹脂は、特に限定はしないが、金属の除去性の点でスチレン系強酸性型のものが好ましい。購入時の型としてはH型、Na型のどちらでもよいが、H型のものを使用する方が前

処理として使用する鉍酸の使用量が低減される。キレート樹脂を使用する場合は、金属の除去性の点でホスホン酸型キレート樹脂を用いるのが好ましいが、コストの面で割高なのでカチオン交換樹脂を用いる方が一般的である。

【0010】本発明で用いられるアニオン交換樹脂としては、スチレン系強塩基性Ⅰ型、同Ⅱ型、スチレン系弱塩基型などが用いられるが、第二工程のアニオン樹脂塔にはスチレン系強塩基性Ⅰ型アニオン交換樹脂を用いるのが好ましい。購入時の型としてはOH型、Cl型のいずれを用いてもよいが、発泡を抑制するため最終的には重炭酸型あるいは炭酸型に調製して用いられるのが一般的である。

【0011】イオン交換樹脂塔への通液方向は、アニオン交換樹脂は発泡するため上昇流で、カチオン交換樹脂（あるいはキレート樹脂）は下降流で通液するのが一般的であり、より安全に過酸化水素水の精製を行なうことができる。またアニオン樹脂、カチオン樹脂（あるいはキレート樹脂）の通液順序については特に限定しない。第一工程と第二工程で順序を入替えても差し支えない。なお、イオン交換樹脂と過酸化水素水の接触温度は分解を抑制するために、好ましくは30℃以下、より好ましくは10℃以下で行なうのがよい。

【0012】イオン交換樹脂塔への通液速度は、通液温度や粗過酸化水素水中の不純物量によってかわってくるが、第二工程の通液速度が第一工程の通液速度よりも速く行なうという条件さえ満たせば、特に限定はしない。工業用過酸化水素水から精製する場合、第一工程のアニオン交換樹脂及びカチオン交換樹脂（あるいはキレート樹脂）塔へは空間速度（以下SVとする。）で1~5h⁻¹程度とし、ある程度の不純物を除去した後、第二工程のアニオン及びカチオン交換樹脂塔へはSV=10h⁻¹程度の速度で通液し、第一工程のイオン交換樹脂から溶出したアニオン類及び第一工程で取りきれなかった不純物を除去するのがよい。粗過酸化水素水中の不純物量が少ない場合は通液速度を全体的に速めてもよい。

【0013】イオン交換樹脂塔への通液方法は、連続方式で行なってもよいし、まず第一工程の樹脂塔のみ通し貯めておき、後から第二工程の樹脂塔へ通液するという2段階方式のどちらを用いてもよい。連続方式の場合はSVの比に応じて樹脂量を決めればよい。例えば、第一工程をSV=5h⁻¹、第二工程をSV=10h⁻¹で通液する場合は第二工程の樹脂量を第一工程の樹脂量の半分にすればよい。2段階方式の場合は樹脂量は任意でよく、例えば第一工程、第二工程ともに同じ樹脂量を使用する場合は第二工程の過酸化水素水の通液量を増やせばよい。なお、どちらの方式にしても、カチオン交換樹脂（あるいはキレート樹脂）とアニオン交換樹脂の量は必ずしも同じ量である必要はない。

【0014】本発明に用いる装置の過酸化水素水の接液

部分には不純物を溶出させない材料、たとえばPFAなどのフッ素樹脂、ポリオレフィン系の樹脂などの樹脂材料又は該樹脂でコーティングされた材料を用いることが好ましいが特に限定はされない。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により説明する。なお金属成分の分析はICP-MS法及び原子吸光法で、アニオン成分の分析はイオンクロマト法で、全窒素の分析は触媒酸化吸光法で行なった。

【0016】実施例1

強塩基性アニオン交換樹脂であるSA10A（三菱化学製、Cl型）500mlを内径40mm、長さ700mmのPFA製カラムに充填し（Aとする。）、まず2N水酸化ナトリウム水溶液を5L（BV10）流し、超純水でよく水洗した後、次に0.5N炭酸水素ナトリウム水溶液を5L（BV10）流しHCO₃型に調製し、最後に、超純水で水洗する。同樹脂100mlを内径40mm、長さ250mmのPFA製カラムに充填し（Bとする。）、Aと同様にしてHCO₃型に調製し、よく水洗した。

【0017】強酸性カチオン交換樹脂であるSK1B（三菱化学製、Na型）500mlを内径40mm、長さ700mmのPFA製カラムに充填し（Cとする。）、2N塩酸を40L（BV80）通液しH型に変換した後、超純水でよく水洗する。同樹脂100mlを内径40mm、長さ250mmのPFA製カラムに充填し（Dとする。）、Cと同様にしてH型に調製し、十分水洗を行った。

【0018】これらのカラムをA、C、B、Dの順序に連結し、35%粗過酸化水素水を1L/hの速度で10℃で20時間、通液を行なった。この時のSVは第一工程（A及びC）がSV=2h⁻¹、第二工程（B及びD）がSV=10h⁻¹となる。こうして精製された過酸化水素水の不純物濃度を表1に示す。

【0019】実施例2

強塩基性アニオン交換樹脂であるSAT10（三菱化学製、OH型）20mlを内径10mm、長さ400mmのPFA製カラムに充填し（Eとする。）、実施例1のアニオン樹脂と同様の方法でHCO₃型に調製し、水洗する。また強酸性カチオン交換樹脂であるSKT10（三菱化学製、H型）20mlを内径10mm、長さ400mmのPFA製カラムに充填し（Fとする。）、2N塩酸を400ml（BV20）通液しH型に変換した後、超純水でよく水洗した。

【0020】これらのカラム及び新たに調製を施した実施例1のA及びCカラムをA、C、E、Fの順序に連結し、35%粗過酸化水素水を1L/hの速度で10℃で20時間、通液を行なった。この時のSVは第一工程（A及びC）がSV=2h⁻¹、第二工程（E及びF）がSV=50h⁻¹となる。こうして精製された過酸化水素

水の不純物濃度を表1に示す。

【0021】実施例3

カラムの連結順序をC、A、F、Eとする以外は実施例2と同じ方法で通液を実施した。その結果を表1に示す。

【0022】比較例1

カラムの連結順序をB、D、A、Cとする以外は実施例1と同じ方法で通液を行なった結果を表2に示す。この時のSVは第一工程が $SV=10\text{ h}^{-1}$ 、第二工程が $SV=2\text{ h}^{-1}$ となる。

【0023】比較例2

新たに調製した実施例1のA及びCカラムを2組用い、C、A、C、Aの順序に連結し、35%粗過酸化水素水

を 1 L/h の速度で 10°C で20時間、通液を行なった。この時のSVは第一工程、第二工程とも $SV=2\text{ h}^{-1}$ となる。こうして精製された過酸化水素水の不純物濃度を表2に示す。

【0024】比較例3

新たに調製した実施例2のE及びFカラムを2組用い、E、F、E、Fの順序に連結し、35%粗過酸化水素水を 1 L/h の速度で20時間、通液を行なった。この時のSVは第一工程、第二工程とも $SV=50\text{ h}^{-1}$ となる。こうして精製された過酸化水素水の不純物濃度を表2に示す。

【0025】

【表1】

項目	単位	原料 過酸化水素水	実施例1 20時間後	実施例2 20時間後	実施例3 20時間後
全窒素	ppm	5	<0.05	<0.05	<0.05
NO_3^-	ppb	15,000	<5	<5	<5
PO_4^{3-}	ppb	11,000	<5	<5	<5
SO_4^{2-}	ppb	2,100	10	<5	<5
Al	ppb	180	0.01	0.01	0.01
Ca	ppb	5	<0.01	<0.01	<0.01
Fe	ppb	8	0.01	0.01	0.01
Mg	ppb	11	<0.01	<0.01	<0.01
Na	ppb	8,500	<0.01	<0.01	<0.01

【0026】

【表2】

項目	単位	原料 過酸化水素水	比較例1 20時間後	比較例2 20時間後	比較例3 20時間後
全窒素	ppm	5	<0.05	0.2	0.4
NO_3^-	ppb	15,000	<5	6	1,000
PO_4^{3-}	ppb	11,000	<5	<5	40
SO_4^{2-}	ppb	2,100	46	<5	30
Al	ppb	180	0.01	0.01	7
Ca	ppb	5	<0.01	<0.01	0.02
Fe	ppb	8	0.01	0.01	3
Mg	ppb	11	<0.01	<0.01	<0.01
Na	ppb	8,500	0.01	0.07	1,200

【0027】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、不純物であるアニオン及び金属成分の濃度が極めて低く、

よって半導体の製造プロセスに最適に使用し得る高純度の過酸化水素水を得ることができる過酸化水素水の精製方法を提供することができた。

【手続補正書】

【提出日】平成9年12月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】比較例2

新たに調製した実施例1のA及びCカラムを2組用い、C、A、C、Aの順序に連結し、35%粗過酸化水素水を 1 L/h の速度で 10°C で20時間、通液を行なった。この時のSVは第一工程、第二工程とも $SV=2\text{ h}^{-1}$ となる。こうして精製された過酸化水素水の不純物濃度を表2に示す。